

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 23 JANVIER 1943.

PRÉSIDENTE DE M. GABRIEL BERTRAND.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** dépose sur le bureau de l'Académie un Ouvrage inédit de **CLAUDE BERNARD** intitulé *Le Cahier rouge. Introduction* par M. **LÉON DELHOUME**.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la germination des graines à l'obscurité.*

Note de MM. **MARIN MOLLIARD** et **ROBERT ÉCHEVIN**.

Les nombreuses cultures, effectuées en milieux aseptiques à partir des graines de diverses espèces de Phanérogames, ont permis d'établir l'intervention de la lumière solaire dans l'utilisation de certaines substances de nature organique, ainsi que le rôle morphogénique de celles-ci; il s'agissait de cultures exposées aux alternatives de jour et de nuit, et de ce fait les plantes en expérience présentaient dans leur développement des caractères qui restaient de même ordre que ceux des plantes soumises aux conditions normales de végétation; il n'en est plus de même pour les graines mises à germer à l'abri de la lumière solaire; ces dernières se comportent d'une manière très spéciale, indépendante d'ailleurs de l'espèce considérée, et il nous suffira, pour nous en faire une idée, de comparer les graines du *Raphanus sativus* (Radis rose à bout blanc) suivant qu'elles reçoivent les radiations solaires ou qu'elles sont maintenues à l'obscurité.

Les graines ont été choisies parmi celles dont le poids se trouvait compris entre 13<sup>mg</sup> et 14<sup>mg</sup>, ce qui correspond, pour la matière sèche de l'amande, à un poids sensiblement égal à 10<sup>mg</sup>,5. Stérilisées au sublimé, lavées à plusieurs reprises à l'eau pure, puis maintenues pendant deux jours sur de l'ouate humide, les plantules ont été ensuite reportées à la surface de milieux rendus solides par l'addition de gélose et constitués par de l'eau distillée, par la solution minérale de Knop (concentration normale) ou par celle-ci additionnée de 5 % de saccharose. Les semis ont été effectués au mois de mai; une partie



des tubes a été exposée à une belle lumière diffuse, les autres étant maintenus d'une manière constante à l'obscurité dans une chambre étuve, les conditions de température restant les mêmes dans les deux cas.

Nous retrouvons, pour les plantules exposées à la lumière, la constitution bien connue d'un axe hypocotylé donnant naissance vers sa base aux radicules, portant plus haut les deux cotylédons et se terminant par les premières feuilles définitives; nous nous contenterons de considérer ces jeunes plantes lorsque la durée de germination a atteint une dizaine de jours, c'est-à-dire à l'époque où nous serons amenés à établir la comparaison avec les cultures séjournant à l'obscurité.

Les jeunes plantules, dont l'axe hypocotylé est teinté d'anthocyane et dont les deux feuilles définitives et les cotylédons sont bien verts, atteignent une longueur de 4<sup>cm</sup> sur le milieu sucré; à partir de ce moment la jeune plante présente, qu'on la considère au point de vue morphologique ou au point de vue pondéral, un développement rapide qui peut se poursuivre pendant environ quatre mois, jusqu'à la formation de fleurs et de graines nouvelles et la production d'environ 400<sup>ms</sup> de substance sèche; nous assistons à la substitution progressive de la nouvelle plante à la plantule contenue dans la graine; au cours de cette évolution la source d'énergie reste constamment la même, comme restent identiques les caractères de structure et spécialement ceux qui ont trait à la division cellulaire qui garde son allure normale.

Mais abandonnons cette série pour examiner comment se comportent les graines maintenues à l'obscurité; les plantules présentent dans ce cas une croissance assez rapide et, au bout de dix jours, l'axe hypocotylé atteint sur l'eau distillée une longueur d'environ 13<sup>cm</sup>, mais reste grêle avec une épaisseur de l'ordre du millimètre; les deux cotylédons qui le terminent gardent une teinte d'un jaune pur et l'on n'observe pas trace de feuille définitive; il est manifeste qu'on se trouve en présence d'une croissance s'effectuant dans le sens de la longueur de l'axe hypocotylé, et qu'il s'agit d'autre part d'une simple augmentation du volume des éléments qui se sont précédemment constitués dans la graine; le nombre de ceux-ci reste constant et il n'apparaît aucune des divisions cellulaires caractérisant la croissance des plantules qui reçoivent les radiations solaires.

Les phénomènes qui s'observent ainsi au bout de 10 jours ne font que se poursuivre sans grande modification durant environ un mois et demi, et prennent fin par la dessiccation progressive de la plantule, dont le poids de matière sèche n'arrive pas à doubler; en l'absence de toute lumière solaire, la plantule du Radis ne présente donc, dans son allure morphologique, que des réactions d'ordre pathologique.



CHIMIE VÉGÉTALE. — *Chaux et magnésie dans la Betterave.*Note de MM. **HENRI COLIN** et **EUGÈNE BOUGY**.

La racine des Betteraves à sucre, comparée à celle des variétés fourragères, se signale par sa faible minéralisation et par la proportion plus grande des bases insolubles, chaux et magnésie, relativement aux bases solubles,  $K^2O$  et  $Na^2O$ ; une richesse saccharine élevée est incompatible avec les fortes teneurs en sels alcalins. Le pourcentage de  $CaO + MgO$  dans les cendres de Betteraves ne descend guère au-dessous de 15 dans la sucrière; il est rarement supérieur à 5 dans les fourragères typiques. A ne considérer que les organates, l'alcalinité des cendres insolubles, pour peu que le terrain soit calcaire, se montre à peu près équivalente, dans une Betterave sucrière, à l'alcalinité des cendres solubles, alors que dans les variétés fourragères elle est quatre ou cinq fois moindre.

Cette différence, si nette, entre les deux types extrêmes de Betteraves cultivées, n'est pas primitive; dans les premières phases du développement, tant que la racine n'a pas quelques millimètres d'épaisseur, sa composition chimique est sensiblement la même pour toutes les sortes; les matières minérales y sont aussi abondantes que dans les feuilles, avec prédominance des sels alcalins, les teneurs en azote sont identiques et le sucre négligeable de part et d'autre. La spécialisation ne commence à s'affirmer qu'avec l'ébauche de la réserve saccharine, et cela ne va pas sans de profondes modifications dans la morphologie et la structure, notamment pour ce qui est de l'importance du feuillage par rapport à la racine et de la vascularisation de celle-ci. C'est à ce moment qu'ont été effectuées les analyses ci-dessous, sur des Betteraves à six feuilles, prises au champ, dans la région parisienne :

	Cendres (% du sec).	CaO (% du sec).	MgO (% du sec).	CaO + MgO (% de cendres).	CaO MgO	Alcalinité soluble Alcalinité insoluble
Sucrières .....	13,1	0,75	0,58	10	1,3	2,1
Fourragères ....	20,2	0,95	0,68	8	1,4	2,3

Pour une même sorte de Betterave les chiffres de CaO et de MgO sont extrêmement variables suivant le terrain et le climat, aussi bien dans la feuille que dans la racine; on en peut juger par l'analyse comparative, en fin de saison, d'une même sucrière cultivée en terre calcaire (Gâtinais) ou acide (Alençon) :

	Sol calcaire.			Sol acide.		
	CaO (% du sec).	MgO (% du sec).	CaO/MgO.	CaO. (% du sec).	MgO. (% du sec).	CaO/MgO
Limbe.....	2,20	0,38	5,7	1,25	0,97	1,28
Pétiole haut.....	1,15	0,28	4,1	0,43	0,18	2,37
» bas .....	1,00	0,32	3,1	0,74	0,35	2,08
Collet.....	0,74	0,19	3,8	0,24	0,28	0,85
Souche.....	0,47	0,23	2,0	0,15	0,36	0,42



Toutes choses égales, la pulpe fraîche de sucrière renferme ordinairement plus de chaux et de magnésie que celle de fourragère, surtout en terre acide; mais si l'on rapporte au sec, à plus forte raison au sucre, les écarts sont bien moindres, cela va de soi; si au contraire, ce qui est beaucoup plus rationnel, on s'en réfère au non-sucre, c'est-à-dire à la partie vivante de la pulpe, c'est la sucrière qui vient en tête. Voici l'ordre de grandeur de ces rapports pour deux variétés typiques de Betteraves, sucrière (Vilmorin A) et fourragère (Géante jaune de Vauriac), cultivées côte à côte en sol argileux :

	Sucrière.			Fourragère.		
	CaO.	MgO.	CaO + MgO.	CaO.	MgO.	CaO + MgO.
Pour 100 du frais.....	0,032	0,075	0,107	0,018	0,017	0,035
» du sec.....	0,147	0,345	0,492	0,178	0,168	0,346
» du sucre.....	0,196	0,460	0,656	0,356	0,336	0,692
» du non-sucre.	0,588	1,380	1,968	0,356	0,336	0,692

Le rapport CaO/MgO varie lui-même dans de larges limites avec les conditions; pour la racine Muntz et Girard, plus récemment Lagatu, le trouvaient légèrement ou franchement inférieur à l'unité chez la sucrière, un peu plus élevé dans la fourragère; il est de 0,76 dans les analyses classiques d'Andrlick (Prague, 1901); nous l'avons souvent vu descendre plus bas, jusqu'à 0,42, en sol acide, ce qui correspond à 7 atomes de Mg pour 3 de Ca, mais il peut dépasser 2 en terrain calcaire. Dans le parenchyme assimilateur, la chaux l'emporte de beaucoup sur la magnésie, en milieu fortement calcaire, surtout à l'automne, quelles que soient les sortes de Betteraves; en terre acide, les deux bases s'équivalent à peu près, et le quotient CaO/MgO tend à diminuer au cours de la saison. Le pétiole renferme généralement plus de chaux que de magnésie, même en sol argileux.

Bien que l'on considère souvent le total CaO + MgO et que ces bases se trouvent l'une et l'autre dans divers produits, pectines, phytines, elles ne sont pas tellement solidaires; la magnésie est beaucoup plus mobile que la chaux; il suffit, pour s'en convaincre, d'exprimer la pulpe râpée de Betterave, plus des trois quarts de Mg passent dans le jus alors que la plus grande partie de Ca est retenue dans le marc. L'épuisement par l'eau bouillante conduit au même résultat, fût-elle additionnée d'acide acétique étendu, mais l'acide chlorhydrique dissout la chaux comme la magnésie. Cela montre qu'une fraction de Ca est à l'état d'oxalate. Une autre salifie partiellement les carboxyles uroniques du ciment intercellulaire; on trouve deux atomes de Ca pour un de Mg dans les cendres de la pectine brute de Betterave, mais il n'est pas démontré que les carboxyles non éthérifiés par l'alcool méthylique soient intégralement neutralisés par la chaux et la magnésie; le chiffre de décarboxylation de la pulpe de Betterave, défalqué de l'alcool méthylique, est toujours équivalentement supérieur à la somme CaO + MgO.

Le rôle plastique du magnésium est de peu d'importance; par contre, là où l'activité biochimique est prononcée, la proportion relative de magnésie est



toujours plus élevée, c'est ce que l'on constate notamment dans les jeunes feuilles, dans les zones vasculaires, comparativement aux feuilles adultes et au parenchyme conjonctif, dans les couches superficielles de la racine également, sous la pelure où les assises génératrices se pressent les unes sur les autres, particulièrement chez les variétés sucrières. On ne peut rien dire de plus quand au rôle du magnésium dans l'élaboration de la réserve saccharine.

### PRÉSENTATIONS.

Dans la formation d'une liste de deux candidats à une place de Membre titulaire vacante au Bureau des Longitudes, pour la première ligne, M. Donatien Cot obtient 42 suffrages. Il y a 1 bulletin nul.

Pour la seconde ligne, M. Frédéric Marguet obtient 39 suffrages.

En conséquence la liste présentée à M. le Ministre Secrétaire d'Etat à l'Éducation Nationale et à la Jeunesse comprendra :

*En première ligne*..... M. DONATIEN COT.

*En seconde ligne*..... M. FRÉDÉRIC MARGUET.

### CORRESPONDANCE.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Une propriété asymptotique des solutions de certaines équations linéaires aux différences finies.* Note de M. RY FAN, présentée par M. Joseph Pérès.

I. *Énoncé du théorème.* — Le but de la présente Note est de démontrer le théorème suivant :

THÉORÈME. — *Étant donnée l'équation linéaire aux différences finies d'ordre m*

$$(1) \quad \Delta^m y(n) + g_{m-1}(n) \Delta^{m-1} y(n) + \dots + g_1(n) \Delta y(n) + g_0(n) y(n) = h(n),$$

*si les séries*

$$(2) \quad \sum_{n=1}^{\infty} n^{m-k-1} |g_k(n)| \quad (k=0, 1, \dots, m-1) \quad \text{et} \quad \sum_{n=1}^{\infty} h(n)$$

*sont convergentes, les limites*

$$(3) \quad \lim_{n \rightarrow +\infty} \frac{(m-k-1)!}{n^{m-k-1}} \Delta^k y(n) \quad (k=0, 1, \dots, m-1)$$

*existent et sont égales entre elles, quelle que soit la solution y(n) de (1).*

Ce théorème est analogue à un théorème, dû à O. Haupt <sup>(1)</sup>, concernant les intégrales de certaines équations différentielles linéaires. En outre le

<sup>(1)</sup> *Math. Zeitschr.*, 48, 1942, pp. 289-292.



théorème ci-dessus est une généralisation d'un résultat publié ailleurs, où nous avons établi ce théorème dans les cas particuliers  $m = 1, 2$  <sup>(2)</sup>. Aussi supposons-nous dans la suite  $m \geq 2$ .

II. *Marche de la démonstration.* — La démonstration, qui est analogue au procédé employé par Haupt pour les équations différentielles, fait usage des lemmes suivants :

LEMME 1. — *Pour que les limites (3) existent et soient égales entre elles, il suffit que la limite*

$$(4) \quad \lim_{n \rightarrow +\infty} \Delta^{m-1} y(n)$$

*existe.*

Observons ensuite que l'on a, pour  $k = 0, 1, \dots, m-2$ ,

$$(5) \quad \Delta^k y(n) = \sum_{j=a}^{n-m+k+1} C_{n-j-1}^{m-k-2} \Delta^{m-1} y(j) + \sum_{j=k}^{m-2} C_{n-a}^{j-k} \Delta^j y(a) \quad (n \geq a) \quad (3),$$

où  $a$  est un entier positif quelconque. En utilisant cette formule, on établit facilement le lemme suivant :

LEMME 2. — *Si  $\varphi(n)$  est une fonction (définie pour  $n \geq a$ ) vérifiant l'équation fonctionnelle*

$$(6) \quad \varphi(n) = J(n; \varphi) + H(n; c_0, c_1, \dots, c_{m-1}) \quad (n \geq a),$$

où

$$(7) \quad J(n; \varphi) = - \sum_{\xi=a}^{n-1} g_{m-1}(\xi) \varphi(\xi) - \sum_{\xi=a}^{n-1} \sum_{k=0}^{m-2} \left[ g_k(\xi) \sum_{j=a}^{\xi-m+k+1} C_{\xi-j-1}^{m-k-2} \varphi(j) \right],$$

$$(8) \quad H(n; c_0, c_1, \dots, c_{m-1}) = c_{m-1} + \sum_{\xi=a}^{n-1} h(\xi) - \sum_{\xi=a}^{n-1} \sum_{k=0}^{m-2} \left[ g_k(\xi) \sum_{j=k}^{m-2} C_{\xi-a}^{j-k} c_j \right]$$

( $c_j$  étant  $m$  constantes), la fonction  $y(n)$  définie par

$$(9) \quad y(n) = \sum_{j=a}^{n-m+1} C_{n-j-1}^{m-2} \varphi(j) + \sum_{j=0}^{m-2} C_{n-a}^j c_j \quad (n \geq a)$$

est une solution de l'équation (1) et l'on a  $\Delta^j y(a) = c_j$  ( $0 \leq j \leq m-1$ ).

Si, de plus,  $\lim_{n \rightarrow +\infty} \varphi(n)$  existe, la limite  $\lim_{n \rightarrow +\infty} \Delta^{m-1} y(n)$  existe également.

<sup>(2)</sup> Bull. Soc. Math. France, 70, 1942, p. 93.

<sup>(3)</sup> Lorsque  $a \leq n < a + m - k - 1$ , nous convenons de réduire le second membre de (5) à l'expression

$$\sum_{j=k}^{n-a+k} C_{n-a}^{j-k} \Delta^j y(a).$$

Ainsi la formule (5) est valable pour  $n \geq a$ .



D'après ces deux lemmes, la démonstration de notre théorème consiste donc à prouver le théorème auxiliaire que voici :

THÉORÈME AUXILIAIRE. — *Supposons que les séries (2) soient convergentes. Alors, pour l'entier positif  $a$  assez grand, l'équation (6) admet, quelles que soient les constantes  $c_0, c_1, \dots, c_{m-1}$ , une solution  $\varphi(n)$  telle que  $\lim_{n \rightarrow +\infty} \varphi(n)$  existe.*

III. *Démonstration du théorème auxiliaire par approximations successives.* — En vertu des convergences des séries (2), on peut choisir un entier positif  $a$  assez grand pour que l'on ait

$$\sum_{n=a}^{\infty} \sum_{k=0}^{m-1} n^{m-k-1} |g_k(n)| \leq \frac{1}{2}.$$

Il en résulte alors le fait suivant :

(10) Si l'on a  $|\varphi(n)| \leq p$  pour  $n \geq a$ , on a  $|J(n; \varphi)| \leq \frac{p}{2}$  pour  $n \geq a$ .

Posons maintenant, pour  $n \geq a$ ,

$$(11) \quad \varphi_0(n) = 1, \quad \varphi_\nu(n) = J(n; \varphi_{\nu-1}) + H(n; c_0, c_1, \dots, c_{m-1}).$$

En se servant encore une fois de l'hypothèse des convergences des séries (2), on voit que, quel que soit  $\nu = 0, 1, 2, \dots$ , la limite  $\lim_{n \rightarrow +\infty} \varphi_\nu(n)$  existe. Dès lors, pour

$$\psi_\nu(n) = \varphi_\nu(n) - \varphi_{\nu-1}(n) \quad (\nu = 1, 2, 3, \dots),$$

la limite  $\lim_{n \rightarrow +\infty} \psi_\nu(n)$  existe et par suite

$$\text{borne sup. } |\psi_\nu(n)| = p_\nu \quad (\nu = 1, 2, 3, \dots)$$

est finie. Comme  $\psi_\nu(n) = J(n; \psi_{\nu-1})$ , on a, d'après (10),  $p_\nu \leq p_1/2^{\nu-1}$ . La série  $\sum_{j=1}^{\infty} \psi_j(n)$  converge donc uniformément par rapport à  $n$  et par conséquent

$$\varphi(n) = \lim_{\nu \rightarrow +\infty} \varphi_\nu(n) \text{ existe et } = \varphi_0(n) + \sum_{j=1}^{\infty} \psi_j(n).$$

On constate, d'après (11), que  $\varphi(n)$  est une solution de (6). De plus, comme la convergence de la série  $\sum_{j=1}^{\infty} \psi_j(n)$  est uniforme en  $n$  et  $\lim_{n \rightarrow +\infty} \psi_j(n)$  existe pour chaque valeur de  $j$ , la limite  $\lim_{n \rightarrow +\infty} \varphi(n)$  existe.



ÉLASTICITÉ. — *Sur une solution particulière des équations de l'élasticité.*

Note de M. **HIPPOLYTE PARODI**, présentée par M. Albert Caquot.

Il est facile de vérifier que les fonctions

$$\begin{aligned} H &= f(\alpha x + \beta y + \gamma z), \\ F &= (lx + my + nz)f(\alpha x + \beta y + \gamma z) \end{aligned}$$

sont solutions l'une de l'équation  $\Delta H = 0$ , l'autre de l'équation  $\Delta \Delta F = 0$ , quand il existe entre les paramètres  $\alpha, \beta, \gamma$ , la relation

$$(1) \quad \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 0$$

Si donc l'on pose

$$(2) \quad \begin{cases} u = (l_1 x + m_1 y + n_1 z) f(\alpha x + \beta y + \gamma z), \\ v = (l_2 x + m_2 y + n_2 z) f(\alpha x + \beta y + \gamma z), \\ w = (l_3 x + m_3 y + n_3 z) f(\alpha x + \beta y + \gamma z), \end{cases}$$

on sait que les relations  $\Delta \Delta u = \Delta \Delta v = \Delta \Delta w = 0$  seront satisfaites. Il est facile de vérifier que

$$\theta = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial u}{\partial z}$$

se mettra sous la forme

$$\theta = (l_1 + m_2 + n_3) f(\alpha x + \beta y + \gamma z)$$

et sera par suite solution de  $\Delta \theta = 0$ , si les relations suivantes sont satisfaites :

$$(3) \quad \begin{cases} \alpha l_1 + \beta l_2 + \gamma l_3 = 0, \\ \alpha m_1 + \beta m_2 + \gamma m_3 = 0, \\ \alpha n_1 + \beta n_2 + \gamma n_3 = 0. \end{cases}$$

En formant les dérivées  $\partial \theta / \partial x$ ,  $\partial \theta / \partial y$ ,  $\partial \theta / \partial z$  d'une part et les expressions  $\Delta u$ ,  $\Delta v$ ,  $\Delta w$  d'autre part, on constate qu'elles se mettent toutes sous la forme

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta}{\partial x}, \quad \frac{\partial \theta}{\partial y}, \quad \frac{\partial \theta}{\partial z} &= K f'(\alpha x + \beta y + \gamma z) \\ \Delta u, \quad \Delta v, \quad \Delta w &= L f'(\alpha x, \beta y, \gamma z); \end{aligned} \quad (K, L = \text{const.});$$

les termes en  $f''$  qui apparaissent dans les dérivées  $\partial^2 u / \partial x^2$ ,  $\partial^2 u / \partial y^2$ ,  $\partial^2 u / \partial z^2$  disparaissant de leur somme du fait de la relation

$$\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 0.$$

Il est donc possible de satisfaire aux équations de l'élasticité

$$(\lambda + \mu) \frac{\partial \theta}{\partial x} + \mu \Delta u = 0 - \dots,$$

sans particulariser la forme de la fonction  $f'$  si les relations suivantes sont



satisfaites :

$$(4) \quad \begin{cases} (\lambda + \mu)\alpha(l_1 + m_2 + n_3) + 2\mu[l_1\alpha + m_1\beta + n_1\gamma] = 0, \\ (\lambda + \mu)\beta(l_1 + m_2 + n_3) + 2\mu[l_2\alpha + m_2\beta + n_2\gamma] = 0, \\ (\lambda + \mu)\gamma(l_1 + m_2 + n_3) + 2\mu[l_3\alpha + m_3\beta + n_3\gamma] = 0. \end{cases}$$

Si nous établissons entre les douze paramètres  $\alpha, \beta, \gamma, l_1, l_2, l_3, m_1, m_2, m_3, n_1, n_2, n_3$  les sept relations des groupes (1), (3), (4) (dont six seulement sont distinctes), les formules (2) représenteront des fonctions satisfaisant aux équations de l'élasticité.

Les tensions seront définies par les formules

$$\begin{aligned} N_1 &= [(\lambda + 2\mu)l_1 + \lambda m_2 + \lambda n_3]f + 2\mu\alpha[l_1x + m_1y + n_1z]f', \\ N_2 &= [\lambda l_1 + (\lambda + 2\mu)m_2 + \lambda n_3]f + 2\mu\beta[l_2x + m_2y + n_2z]f', \\ N_3 &= [\lambda l_1 + \lambda m_2 + (\lambda + 2\mu)n_3]f + 2\mu\gamma[l_3x + m_3y + n_3z]f', \\ T_1 &= (m_3 + n_2)f + [x(\beta l_3 + \gamma l_2) + y(\beta m_3 + \gamma m_2) + z(\beta n_3 + \gamma n_2)]f', \\ T_2 &= (n_1 + l_3)f + [x(\gamma l_1 + \alpha l_3) + y(\gamma m_1 + \alpha m_3) + z(\gamma n_1 + \alpha n_3)]f', \\ T_3 &= (l_2 + m_1)f + [x(\alpha l_2 + \beta l_1) + y(\alpha m_2 + \beta m_1) + z(\alpha n_2 + \beta n_1)]f'. \end{aligned}$$

Avec les formes simples (2), nous disposerons d'une fonction  $f$  et de cinq paramètres arbitraires pour satisfaire aux relations limites.

En additionnant entre elles plusieurs solutions du type (2), nous pourrions disposer d'un nombre de paramètres et de fonctions aussi grand que nous voudrions :

- a. pour satisfaire aux conditions limites;
- b. pour faire disparaître les termes imaginaires qui se présentent naturellement dans la solution étudiée.

HYDRAULIQUE. — *Sur divers problèmes relatifs à la vidange d'un réservoir.*

Note (1) de M. LÉOPOLD ESCANDE, transmise par M. Charles Camichel.

Nous envisageons, dans cette Note, l'étude des variations du niveau d'un réservoir alimenté à débit constant, positif ou négatif (prélèvement) et débitant simultanément par un ajutage ou par un réservoir.

1. Un réservoir est alimenté à un débit constant  $q_0$ ; un ajutage, de section  $\omega$ , de coefficient de débit  $m$ , est percé dans une de ses parois.  $A(z)$  étant la section horizontale du réservoir, à la cote  $z$  au-dessus de l'axe de l'ajutage, on a, par continuité,

$$q_0 dt = A dz + m\omega\sqrt{2gz} dt,$$

ou

$$(1) \quad dt = \frac{A dz}{q_0 - m\omega\sqrt{2gz}}.$$

---

(1) Séance du 18 janvier 1943.



Cette équation permet une intégration graphique, dans le cas le plus général. Traitons entièrement le problème, dans le cas où  $A$  est constant, et posons

$$(2) \quad v = \sqrt{2gz}, \quad v_1 = \sqrt{2gz_1}, \quad v_2 = \sqrt{2gz_2},$$

$z_1$  désignant la cote initiale et  $z_2$  la cote finale du niveau.

a. Supposons tout d'abord  $q_0 > 0$ , c'est-à-dire le débit  $q_0$  injecté dans le réservoir. Le temps  $t$ , nécessaire au niveau pour passer de la cote  $z_1$  à la cote  $z$ , s'obtient en intégrant l'équation (1), ce qui se fait sans difficulté, par le changement de variable (2) et en remarquant que l'on a, dans le régime permanent final,

$$(3) \quad q_0 = m\omega\sqrt{2gz_2} = m\omega v_2.$$

On obtient ainsi

$$t = \int_{v_1}^v \frac{A}{g} \frac{v dv}{m\omega v_2 - m\omega v} = \frac{A}{m\omega g} \left[ v_1 - v + v_2 \operatorname{Log} \frac{v_2 - v_1}{v_2 - v} \right]$$

ou

$$t = \frac{A\sqrt{2}}{m\omega\sqrt{g}} \left[ \sqrt{z_1} - \sqrt{z} + \sqrt{z_2} \operatorname{Log} \left| \frac{\sqrt{z_2} - \sqrt{z_1}}{\sqrt{z_2} - \sqrt{z}} \right| \right].$$

En particulier, le temps nécessaire pour atteindre le niveau d'équilibre, de cote  $z_2$ , est théoriquement infini.

b. Supposons  $q_0 < 0$ , le débit étant prélevé dans le réservoir. Les équations (1) et (2) restent valables tant que l'on a  $z > 0$ , mais il faut mettre en évidence  $q_0 = -q'_0$  (avec  $q'_0 > 0$ ), dans les équations, car l'égalité (3) n'a plus lieu. On a alors

$$t = \int_{v_1}^v \frac{A}{m\omega g} \left[ \frac{\frac{q'_0}{m\omega}}{\frac{q'_0}{m\omega} + v} - 1 \right] dv = \frac{A}{m\omega g} \left[ \frac{q'_0}{m\omega} \operatorname{Log} \frac{\frac{q'_0}{m\omega} + v_1}{\frac{q'_0}{m\omega} + v} + v_1 - v \right].$$

En particulier, le niveau atteint la cote de l'orifice au bout d'un temps  $T$ , obtenu en faisant  $v = 0$  dans l'expression de  $t$ ; on trouve ainsi

$$T = \frac{A}{gm^2\omega^2} \left[ q'_0 \operatorname{Log} \frac{q'_0}{q'_0 + q_1} + q_1 \right],$$

$q_1$  désignant le débit de l'ajutage, à l'instant initial.

2. Un réservoir, de section horizontale  $A(z)$ , à la cote  $z$  au-dessus du seuil d'un déversoir, de largeur  $l$ , est alimenté à débit constant  $q_0$ ; on a

$$q_0 dt = A dz + m l z \sqrt{2gz}$$

ou

$$t = \int_{z_1}^z \frac{A dz}{q_0 - m l z \sqrt{2gz}},$$

$z_1$  désignant la cote du niveau à l'instant initial.



Achevons le calcul, dans le cas où  $A$  est constant, en posant  $u = \sqrt{z}$  et en remarquant que

$$\frac{q_0}{ml\sqrt{2g}} = [\sqrt{z_2}]^3,$$

$z_2$  désignant la cote du niveau correspondant au déversement permanent du débit d'apport  $q_0$ . On obtient finalement

$$\begin{aligned} \frac{3ml\sqrt{2g}z_2}{2A} \cdot t = & \text{Log} \frac{\sqrt{z_2} - \sqrt{z_1}}{\sqrt{z_2} - \sqrt{z}} \sqrt{\frac{z_2 + \sqrt{z_2}z + z}{z_2 + \sqrt{z_2}z_1 + z_1}} \\ & + \sqrt{3} \arctan \frac{1}{\sqrt{3}} \left( 1 + 2\sqrt{\frac{z_1}{z_2}} \right) - \sqrt{3} \arctan \frac{1}{\sqrt{3}} \left( 1 + 2\sqrt{\frac{z}{z_2}} \right). \end{aligned}$$

En particulier, s'il s'agit d'un apport de débit ( $q_0 > 0$ ), la durée d'établissement du régime permanent, obtenue en remplaçant  $z$  par  $z_2$  dans l'expression de  $t$ , est infinie.

**ÉLECTRICITÉ.** — *Analogie entre la propagation des composantes symétriques dans un système triphasé et celle des ondes élastiques dans un solide.* Note de M. MAURICE PARODI, présentée par M. Aimé Cotton.

M. L. Brillouin <sup>(1)</sup> a insisté sur l'analogie que présente la propagation des ondes élastiques dans une file de particules matérielles liées élastiquement avec celle des ondes électriques dans un filtre. On peut pousser cette analogie plus loin : si l'on envisage un réseau triphasé d'un type analogue à celui figuré ci-après (fig. 1 a), on constate que les composantes symétriques des courants

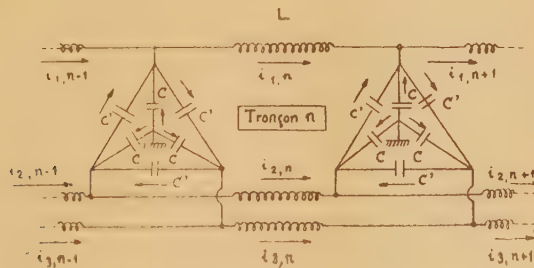


Fig. 1 a

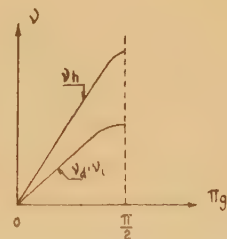


Fig. 1 b

jouent un rôle analogue aux ondes élastiques longitudinale et transversales qui se propagent dans un solide.

Soit une ligne triphasée indéfinie, supposée sans résistance, constituée par des tronçons identiques dont chaque phase présente une self-inductance  $L$ ,

<sup>(1)</sup> R. gén. Électricité, 42, 1937, p. 773. Voir aussi M. PARODI, Thèse, 1938.



chaque tronçon étant lié au suivant par un système de capacités  $C$  et  $C'$ ,  $C$  représentant la capacité d'une phase d'un tronçon par rapport à la terre et  $C'$  la capacité entre deux phases d'un même tronçon.

En prenant comme variables les intensités  $i_{1,n}$ ,  $i_{2,n}$ ,  $i_{3,n}$  des courants dans le tronçon de rang  $n$ , les équations électriques relatives à ce tronçon s'écrivent

$$(1) \quad -\frac{1}{C} i_{1,n-1} + \frac{2}{C} i_{1,n} + L \left( 1 + 2 \frac{C'}{C} \right) \frac{d^2}{dt^2} i_{1,n} - L \frac{C'}{C} \frac{d^2}{dt^2} (i_{2,n} + i_{3,n}) - \frac{1}{C} i_{1,n+1} = 0$$

et deux équations analogues obtenues par permutation circulaire des indices.

Introduisons les composantes symétriques, homopolaire, directe et inverse, des courants,

$$I_{h,n} = i_{1,n} + i_{2,n} + i_{3,n}, \\ I_{d,n} = i_{1,n} + \alpha i_{2,n} + \alpha^2 i_{3,n}, \quad I_{i,n} = i_{1,n} + \alpha^2 i_{2,n} + \alpha i_{3,n},$$

$1$ ,  $\alpha$  et  $\alpha^2$  étant les racines cubiques de l'unité.

Les trois équations (1) peuvent être remplacées par le groupe d'équations

$$(2) \quad \begin{cases} -\frac{1}{C} I_{h,n-1} + \frac{2}{C} I_{h,n} + L \frac{d^2}{dt^2} I_{h,n} - \frac{1}{C} I_{h,n+1} = 0, \\ \frac{1}{C} I_{d,n-1} + \frac{2}{C} I_{d,n} + L \left( 1 + 3 \frac{C'}{C} \right) \frac{d^2}{dt^2} I_{d,n} - \frac{1}{C} I_{d,n+1} = 0, \\ \frac{1}{C} I_{i,n-1} + \frac{2}{C} I_{i,n} + L \left( 1 + 3 \frac{C'}{C} \right) \frac{d^2}{dt^2} I_{i,n} - \frac{1}{C} I_{i,n+1} = 0. \end{cases}$$

Cherchons dans quelles conditions des ondes du type

$$\Lambda e^{2\pi i(\nu t - gn)} \quad (i = \sqrt{-1})$$

peuvent se propager dans le système;  $\nu$  étant la fréquence et  $g$  une grandeur inversement proportionnelle à la longueur d'onde.

La première équation du groupe (2) donne

$$\nu_h = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{1}{CL}} \sin \pi g.$$

Les deux autres conduisent à la même relation

$$\nu_d, \nu_i = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{1}{CL \left( 1 + 3 \frac{C'}{C} \right)}} \sin \pi g.$$

Le spectre des fréquences, tracé en fonction de  $\pi g$ , a l'aspect figuré (*fig. 1 b*).

Le système présente les propriétés d'un filtre passe-bas; d'autre part, son spectre de fréquence, comportant une branche simple ( $\nu_h$ ) et une branche double ( $\nu_i, \nu_d$ ), est tout à fait semblable à celui d'un corps solide à une particule



de base. Les composantes homopolaires des courants correspondent aux ondes longitudinales, les composantes polyphasées ( $\nu_i, \nu_d$ ) aux ondes transversales.

Notons de plus que l'on a à distinguer des vitesses de propagation différentes suivant que l'on considère les composantes homopolaires ou les composantes polyphasées, ces vitesses étant analogues aux vitesses des ondes longitudinales ou transversales.

Pour un solide à deux particules de base, on retrouverait l'analogie en supposant la ligne précédente comme constituée par la répétition périodique de deux types de tronçons ayant des phases de selfs-inductances respectives  $L$  et  $L'$ , les groupes de capacité conservant la même structure tout le long de la ligne.

*Remarque.* — Si l'on tient compte de l'induction mutuelle entre phases, l'analogie subsiste.

OPTIQUE. — *Formule de Havelock et formule nouvelle pour la dispersion des biréfringences électriques et magnétiques.* Note de M. ROGER SERVANT, présentée par M. Aimé Cotton.

J'ai proposé <sup>(1)</sup> une formule nouvelle pour traduire la dispersion des biréfringences électriques et magnétiques. Je voudrais la confronter ici avec la formule de Havelock.

On dit quelquefois <sup>(2)</sup> que la formule de Havelock se déduit de la théorie de Langevin-Born quand on suppose que l'anisotropie des molécules est constante et indépendante de la longueur d'onde. Or ce n'est pas tout à fait exact, et l'on trouvera, dans les exposés de Szivessy <sup>(3)</sup> et Schütz <sup>(4)</sup> par exemple, le détail des vraies hypothèses à faire. Elles consistent à admettre que, si  $A, B, C$  sont les réfractivités principales de la molécule, les quantités  $[(1/A) - (1/B)], [(1/B) - (1/C)], [(1/C) - (1/A)]$  ne varient pas avec la longueur d'onde et que les termes  $(A + B + C)^2/AB, (A + B + C)^2/BC, (A + B + C)^2/CA$  restent pratiquement constants et égaux à 9.

L'hypothèse de l'invariance de l'anisotropie optique

$$|z| = \sqrt{\frac{(A - B)^2 + (B - C)^2 + (C - A)^2}{2(A + B + C)^2}}$$

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, 211, 1940, p. 780; 214, 1942, p. 159; 215, 1942, p. 570.

<sup>(2)</sup> Voir par exemple J.-W. BEAMS, *Reviews of Modern Physics*, 4, 1932, p. 169; C. SALCEANU, *Thèse*, Paris, 1932, p. 34.

<sup>(3)</sup> G. SZIVESSY, *Handbuch der Physik*, Berlin, 21, 1929, p. 772.

<sup>(4)</sup> W. SCHÜTZ, *Handbuch der Experimentalphysik*, Leipzig, 16, 1936, p. 238.



m'a servi, au contraire, à justifier la formule que j'ai proposée. Ainsi, par exemple pour les gaz diamagnétiques non polaires, les constantes de Kerr et de Cotton-Mouton peuvent s'écrire

$$B = \frac{3(n_\infty^2 - 1)\alpha\alpha_E}{10kTN} \times \frac{\lambda}{\lambda^2 - \lambda_0^2}, \quad C = \frac{3(n_\infty^2 - 1)\alpha\alpha_M}{10kTN} \times \frac{\lambda}{\lambda^2 - \lambda_0^2},$$

où  $\alpha$ ,  $\alpha_E$  et  $\alpha_M$  sont les anisotropies optique, électrique et magnétique. Ces expressions sont bien de la forme

$$B = b \cdot \frac{\lambda}{\lambda^2 - \lambda_0^2}, \quad C = c \cdot \frac{\lambda}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$$

si l'anisotropie optique  $\alpha$  reste constante.

Cette hypothèse est d'ailleurs la seule compatible avec l'hypothèse de Gans

$$\frac{\lambda_0}{\lambda} = \frac{B_0}{B} = \frac{C_0}{C} = a,$$

toujours utilisée dans les calculs sur l'effet Kerr, et qui laisse la quantité  $[(A - B)^2 + (B - C)^2 + (C - A)^2]/2(A + B + C)^2$  invariable lorsque  $a$  varie avec la longueur d'onde <sup>(5)</sup>.

La même hypothèse rend compte de ma formule dans le cas des liquides. C'est en réalité le terme  $[(n^2 + 2)^2/9n] \times \alpha$  qui intervient. Mais le facteur  $(n^2 + 2)^2/9n$  (toujours un peu arbitraire, car il dérive de l'utilisation de la loi de Lorentz-Lorenz) a une variation relative très faible par rapport à celle de la biréfringence. On peut donc la négliger en première approximation, comme on le fait pour le terme  $(n^2 + 2)/3$  vis-à-vis des termes de Drude, dans les théories quantiques du pouvoir rotatoire.

Ainsi, lorsqu'on suppose l'anisotropie optique constante, la théorie de l'orientation conduit à ma formule et non à celle de Havelock.

Or les travaux récents de Turner, Mitra et Krishnan <sup>(6)</sup> montrent justement que, dans un large intervalle spectral, et pour les substances non associées, il n'y a aucune dispersion sensible du facteur de dépolarisation, donc de l'anisotropie optique. C'est là sans doute la raison pour laquelle la formule que j'ai proposée traduit les résultats expérimentaux avec précision.

<sup>(5)</sup> D'après cette hypothèse, on a  $\alpha_E = \alpha$ , d'où pour B l'expression

$$B = \frac{3(n_\infty^2 - 1)\alpha^2}{10kTN} \times \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \times \frac{\lambda}{\lambda^2 - \lambda_0^2} = \frac{3}{40\pi} \times \frac{(n_\infty^2 - 1)(\varepsilon - 1)}{NkT} \alpha^2 \times \frac{\lambda}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$$

que j'ai donnée précédemment.

<sup>(6)</sup> S.-M. MITRA, *Zeits. für Physik*, 96, 1935, p. 29; R.-S. KRISHNAN, *Proceedings of the Indian Academy of Sciences*, A, 3, 1936, p. 566.



RAYONS X. — *Sur l'action photographique des électrons secondaires résultant de l'action des rayons X sur des métaux.* Note de M. **JEAN-JACQUES TRILLAT**, présentée par M. Maurice de Broglie.

1. J'ai montré <sup>(1)</sup> comment l'effet photoélectrique des rayons X pénétrants pouvait servir de base à une nouvelle méthode de micro ou macroradiographie *par réflexion*, laquelle dans le film sensible n'est impressionné que par les électrons secondaires émis par l'objet irradié.

En vue d'applications ultérieures de cette méthode, il est nécessaire de connaître la loi de variation de la densité photographique en fonction du numéro atomique de l'élément irradié. Dans ce but, on dispose côte à côte sur un support de bois des plaquettes métalliques de métaux divers, rangés par numéros atomiques croissants; sur l'ensemble de ces plaquettes, dont la surface externe doit être bien dressée, on place un film ou un papier photographique peu sensible, l'émulsion étant appliquée contre les surfaces métalliques. L'ensemble est disposé sur le trajet de rayons X émis par une ampoule fonctionnant entre 100 et 200 kV, sous tension constante.

Le cliché (*fig. 1*) représente le résultat obtenu sur un papier au chlorure

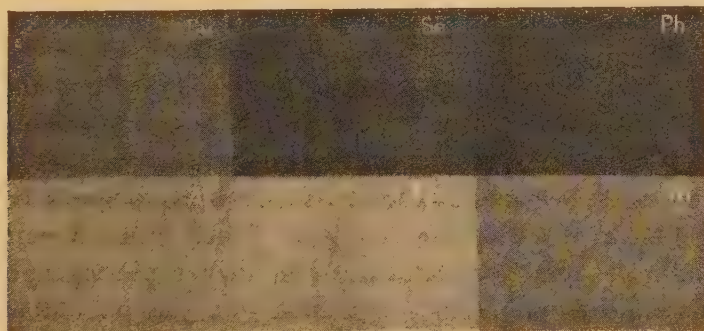


Fig. 1.

d'argent, après irradiation de 10 minutes à 45<sup>cm</sup> du foyer de l'anticathode, pour une tension de 200 kV et un débit de 2 mA; le témoin correspond à une feuille de carton. Le noircissement des plages ainsi obtenues par l'action directe des photoélectrons secondaires a été mesuré au densitomètre Capstaff-Purdey.

Les résultats des mesures sont consignés dans les courbes ci-après A, B, C qui indiquent l'allure générale du phénomène (*fig. 2*); il est à noter que le domaine optimum d'emploi de la méthode est compris entre 150 et 200 kV,

---

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 213, 1941, p. 833; 214, 1942, p. 164.



domaine où l'action des rayons X de fluorescence est négligeable vis-à-vis de celle des photoélectrons, ainsi que cela a été prouvé par ailleurs par A. Guinier et J. Devaux <sup>(2)</sup>.

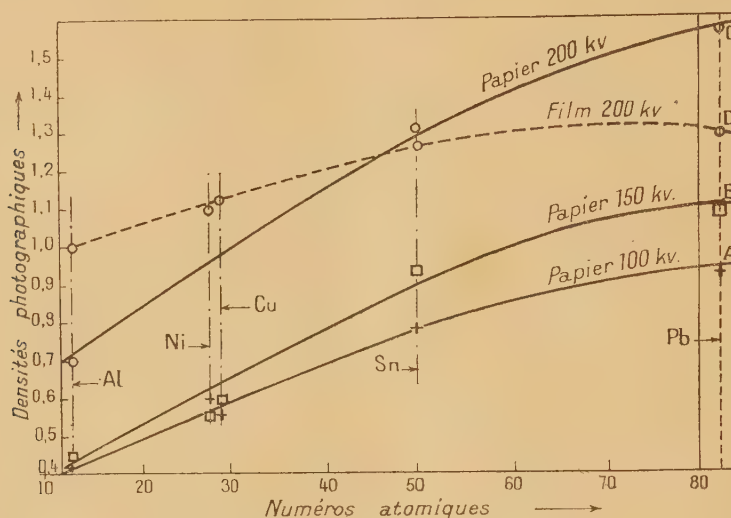


Fig. 2.

Des résultats analogues sont obtenus, avec cependant moins de netteté, sur des films de faible sensibilité, destinés à la reproduction (courbe D). L'inclinaison plus faible de la courbe D, relative au film, s'explique aisément par le fait que celui-ci est plus rapide et moins contrasté que le papier au chlorure d'argent.

Il ressort de ces expériences que la densité croît rapidement avec le numéro atomique de l'élément radiateur; on peut donc, grâce à cette propriété, augmenter indirectement la sensibilité d'émulsions photographiques, et en étendre les possibilités d'emploi; c'est ainsi que j'ai pu obtenir des radiographies avec des temps de poses acceptables, en employant simplement un film à une couche d'émulsion ou même un papier photographique, à condition de disposer, contre la couche sensible, une feuille de plomb agissant comme écran renforceur par émission d'électrons.

Ces expériences confirment que l'action des écrans métalliques en plomb, préconisés depuis quelque temps pour la technique radiographique industrielle, est due en grande partie au phénomène photoélectrique.

2. Je signalerai, pour terminer, une expérience qui complète celles signalées dans mes deux précédentes Notes <sup>(1)</sup>.

Un cliché quelconque est placé dans le fond d'un châssis photographique ordinaire dont le verre a été remplacé par un celluloïd noir. Un papier photo-

<sup>(2)</sup> *Comptes rendus*, 214, 1942, p. 223.



graphique est disposé contre le cliché, sa face sensible en contact avec l'image argentique. L'ensemble est exposé aux rayons X durs, comme en microradiographie par réflexion, c'est-à-dire que les rayons X traversent d'abord le celluloïd, puis le papier, et enfin le cliché. Les photoélectrons émis par l'argent de l'image du cliché viennent alors impressionner le papier photographique, qui, après développement, fournit une image identique à celle du cliché.

Il s'agit là d'un procédé inattendu de reproduction donnant une copie *directe* sans passer par un négatif; bien entendu cette application ne saurait actuellement avoir de conséquences pratiques, mais elle illustre d'une façon originale l'émission des photoélectrons sous l'action des rayons X.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Spectres d'absorption par réflexion, dans l'ultraviolet, de produits fraîchement précipités et de solutions colloïdales.* Note de M. ALAIN BERTON, présentée par M. Paul Lebeau.

Nous avons <sup>(1)</sup> montré l'intérêt qu'il y a à utiliser les spectres d'absorption par réflexion pour obtenir les caractéristiques d'absorption, dans l'ultraviolet et le visible, de substances solides dont l'examen par transmission, sous forme de lames minces, est difficile ou impossible.

Nous avons étendu ce moyen d'investigation aux précipités et aux solutions colloïdales.

Les précipités, principalement ceux d'hydroxydes, doivent être étudiés immédiatement après leur préparation, pour éviter que des déshydratations, des carbonatations ou des oxydations se produisent au contact de l'atmosphère. Pour obtenir les spectres d'absorption par réflexion de produits fraîchement précipités, nous avons employé un tube possédant à son extrémité inférieure une fenêtre latérale constituée par une lame mince à faces parallèles en quartz. Le précipité obtenu dans le tube même s'accumule au fond de ce dernier et est illuminé par un faisceau de rayons ultraviolets provenant d'une lampe à décharge électrique dans l'hydrogène. L'inclinaison de la fenêtre plane en quartz est telle que, seule, la lumière diffusée par le précipité est analysée par le spectrographe. Le spectre d'absorption propre de l'eau mère n'influe que si celle-ci est très absorbante et si la substance ne s'accumule pas de façon suffisamment dense au fond du tube. Il est toujours indiqué de prendre le spectre d'absorption par transmission de l'eau mère sous une épaisseur de 2<sup>mm</sup>.

Nous avons examiné plusieurs précipités d'hydroxydes par cette méthode <sup>(2)</sup> et suivi plus particulièrement le comportement de l'hydroxyde stannique au sein de son eau mère. La précipitation du sulfure de zinc a également été étudiée.

---

<sup>(1)</sup> BILLY et BERTON, *Comptes rendus*, 206, 1938, pp. 1631 et 1958.

<sup>(2)</sup> BERTON, *Comptes rendus*, 207, 1938, p. 625.



Dans le cas de l'hydroxyde stannique, obtenu en précipitant complètement par l'ammoniaque une solution aqueuse à 10 % de chlorure stannique, le gel blanc formé présente un spectre différent du même produit laissé cinq heures dans son eau mère (limites des bandes d'absorption continues, 2900 Å et 3320 Å respectivement; cette dernière est la même que celle de la cassitérite ou  $\text{O}^2\text{Sn}$  anhydre cristallisé). Le phénomène s'explique par la déshydratation du précipité, le produit final étant de l'oxyde stannique anhydre, ce qui est en accord avec les résultats obtenus par plusieurs auteurs au moyen des spectres de diffraction de rayons X et par Pascal<sup>(3)</sup> à partir de mesures de susceptibilité magnétique.

Dans le cas du sulfure de zinc, précipité par l'hydrogène sulfuré dans une solution aqueuse d'acétate de zinc à 10 %, nous avons aussi observé une différence entre les spectres du produit fraîchement obtenu (limite de la bande continue d'absorption 3000 Å) et ceux du même produit après quelques minutes d'existence (limite 3300 Å, correspondant à la blende ou  $\text{SZn}$  cubique). On peut supposer que le sulfure de zinc fraîchement précipité, dans les conditions de l'expérience, serait hydraté, l'eau d'hydratation ayant généralement pour effet de reculer la limite d'absorption continue vers les courtes longueurs d'onde.

Le degré de dispersion des précipités fraîchement obtenus pourrait aussi expliquer la différence observée entre les spectres. Dans le visible, certaines solutions colloïdales présentent en effet des variations de couleur dépendant de la grosseur des micelles. Néanmoins les spectres d'absorption par réflexion dans l'ultraviolet d'une solution colloïdale et d'un gel de sulfure de zinc, préparés par nous-même<sup>(4)</sup>, correspondent au spectre de la blende, à la limite près de la précision avec laquelle sont obtenues les caractéristiques d'absorption ( $\pm 50$  Å). Indiquons, d'autre part, que les spectres d'absorption par réflexion de solutions colloïdales d'argent présentent le même minimum de pouvoir réflecteur que l'argent métallique (3200 Å). Les micelles colloïdales sont donc constituées, dans les deux cas cités, par des particules cristallines soit de sulfure de zinc, soit d'argent, ce qui est d'ailleurs en accord avec les résultats antérieurement obtenus au moyen des spectres de diffraction de rayons X.

La méthode que nous venons de décrire permet d'obtenir d'une façon commode, par réflexion, les spectres d'absorption, dans l'ultraviolet, de précipités ou de solutions colloïdales. Nous avons observé, en fonction de l'âge des précipités, des différences dans les spectres, pour l'hydroxyde stannique et le sulfure de zinc, ce qui peut s'expliquer, dans ces cas, par une déshydratation au sein des eaux mères.

---

(3) *Comptes rendus*, 175, 1922, p. 1063.

(4) A partir du sulfate de zinc ammoniacal (solution à 10 % de  $\text{SO}^4\text{Zn} \cdot 7\text{OH}^2$ ) : le sulfure est précipité par  $\text{SH}^2$ , lavé, remis en suspension dans l'eau et celle-ci est saturée de  $\text{SH}^2$ .

Les spectres d'absorption par réflexion peuvent donc présenter de l'intérêt pour suivre le processus d'une précipitation et déceler la formation de composés intermédiaires à vie brève, les temps de pose, avec un spectrographe lumineux, variant de une à quelques minutes suivant le pouvoir réflecteur de la substance considérée.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la température sur la décharge des ions  $N_3^-$  et  $OH^-$  en solutions d'azotures.* Note de M. EDGAR-T. VERDIER, présentée par M. Jacques Duclaux.

Avec R. Audubert (<sup>1</sup>), j'ai montré que l'électrolyse d'une solution d'acide azothydrique ou d'azoture de sodium s'accompagne d'une émission de lumière ultraviolette, dont seule l'anode est le siège. L'intensité,  $\Delta N$ , de ce rayonnement, mesurable au moyen de compteur photoélectrique, varie avec le potentiel,  $V$ , de l'anode et l'intensité,  $I$ , du courant suivant une loi de la forme  $\Delta N = KI e^{bV}$ .

On peut retrouver cette relation en admettant que l'activation des ions  $N_3^-$ , par le champ électrique, sous forme d'énergie cinétique, doit intervenir dans l'énergie d'activation du radical formé à la décharge, celui-ci pouvant ultérieurement participer à des réactions secondaires photogéniques. S'il en est ainsi, la relation précédente doit s'écrire, en explicitant la valeur de la constante  $K$ ,

$$\Delta N = k K_A e^{-\frac{W}{RT}} e^{bV} I,$$

où  $K_A$  est un facteur dépendant de l'absorption optique dû principalement aux vapeurs de  $N^3H$  toujours présentes au voisinage des solutions de cet acide et même de ses sels (<sup>2</sup>), et  $W$  l'énergie d'activation de la réaction photogénique.

C'est dans le but de vérifier cette équation qu'il m'a paru intéressant d'étudier la variation du rayonnement avec la température.

Le dispositif expérimental était le même que celui déjà décrit (<sup>1</sup>), le vase à électrolyse étant disposé dans un thermostat.

On peut ainsi obtenir des séries de courbes représentant la variation du rapport  $\Delta N/I$  en fonction de la température pour différents potentiels de l'anode. Ces résultats permettent de calculer les valeurs de  $b$  et de  $K = k K_A e^{-W/RT}$  entre 1°C et 40°C.

D'un autre côté la détermination au moyen d'un compteur de l'absorption moyenne, pour le rayonnement émis, d'une couche gazeuse, située entre 10<sup>cm</sup> et 5<sup>cm</sup> de l'anode, permet d'atteindre (en admettant à titre de première approximation une répartition uniforme des vapeurs de  $N^3H$  au-dessus de la surface libre de l'électrolyte) l'absorption totale de l'atmosphère entre l'anode et le compteur et sa variation avec la température.

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1984.

(<sup>2</sup>) E.-T. VERDIER, *Comptes rendus*, 214, 1942, p. 617.



A partir de ces données, il est alors possible de tracer la courbe

$$\log \frac{K}{K_A} = f\left(\frac{1}{T}\right).$$

Celle-ci présente, contrairement à ce que l'on pouvait attendre, deux portions rectilignes séparées par une brusque discontinuité, située entre 12°C et 18°C, correspondant à une augmentation dans la valeur de  $\log(K/K_A)$ . Les pentes de ces deux droites donnent des énergies d'activation de 9500<sup>cal</sup> (0°C à 12°C) et 5500<sup>cal</sup> (18°C à 40°C).

Nous avons admis que le courant total,  $I$ , traversant la solution, était égal au courant,  $I_{N_3^-}$ , dû uniquement à la décharge des ions  $N_3^-$ . Or le fait <sup>(3)</sup> que les rapports volumétriques des masses libérées aux électrodes lors de l'électrolyse d'une solution d'azothydrate ne sont pas toujours dans la proportion de  $3N^2$  et  $H^2$  indique qu'il n'en est pas ainsi; en fait  $I = I_{N_3^-} + I_{OH^-}$ , où  $I_{OH^-}$  est le courant dû aux ions  $OH^-$  en solution.

C'est pourquoi, d'une façon plus générale, nous devons écrire

$$\Delta N = k K_A e^{-\frac{w}{RT}} e^{bV} I_{N_3^-} \quad \text{ou encore} \quad \frac{\Delta N}{I} = k K_A e^{-\frac{w}{RT}} e^{bV} \frac{I_{N_3^-}}{I_{N_3^-} + I_{OH^-}}.$$

Si l'on remplace  $I_{N_3^-}$  et  $I_{OH^-}$  par leurs valeurs tirées des équations générales de l'électrolyse données par R. Audubert <sup>(4)</sup>, on obtient la relation

$$(1) \quad \frac{\Delta N}{I} = k K_A e^{-\frac{w}{RT}} e^{bV} \frac{1}{1 + \frac{k' [OH^-]}{k_0 [N_3^-]} e^{\frac{\omega_0 - \omega'}{RT}} e^{(\alpha' - \alpha_0) \frac{FV}{RT}}},$$

où  $k_0$  et  $k'$  sont deux constantes,  $\omega_0$  et  $\omega'$  les énergies d'activation nécessaires pour décharger les ions  $N_3^-$  et  $OH^-$  respectivement,  $\alpha_0$  et  $\alpha'$  les facteurs de transmission de l'énergie cinétique de ces deux ions.

L'étude mathématique de cette courbe montre que le rapport  $\Delta N/I$  doit passer par un maximum en fonction de la température pour un potentiel constant de l'anode, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux.

D'autre part dans les cas limites où  $I_{N_3^-} \gg I_{OH^-}$  et où  $I_{N_3^-} \ll I_{OH^-}$ , l'équation (1) peut s'écrire successivement

$$(2) \quad \frac{\Delta N}{I} = k K_A e^{-\frac{w}{RT}} e^{bV},$$

$$(3) \quad \frac{\Delta N}{I} = k K_A e^{-\frac{w}{RT}} e^{-\frac{\omega_0 - \omega'}{RT}} e^{bV} e^{(\alpha_0 - \alpha') \frac{FV}{RT}}.$$

L'on voit ainsi que, suivant le domaine considéré, l'énergie d'activation calculée par la méthode précédemment indiquée différera de  $(\omega_0 - \omega')$ . D'après les quelques mesures faites sur la surtension des ions  $N_3^-$  et  $OH^-$  <sup>(4)</sup>, il est

<sup>(3)</sup> E. BRINER et P. WINKLER, *Journ. Chim. Phys.*, 20, 1923, p. 211.

<sup>(4)</sup> R. AUDUBERT, *Journ. Phys. et de Radium*, 8<sup>e</sup> série, 3, 1942, p. 81; R. AUDUBERT et E.-T. VERDIER, *Journ. Chim. Phys.*, 39, 1942, p. 48; *Comptes rendus*, 213, 1942, p. 870.

vraisemblable que ce facteur est positif et de l'ordre de  $2000^{\text{cal}}$  à  $3000^{\text{cal}}$ , valeur nettement comparable à la différence ( $4000^{\text{cal}}$ ) entre les deux énergies d'activation obtenues plus haut.

En résumé ces résultats confirment d'une part les hypothèses formulées plus haut, et d'autre part ils nous révèlent comment, dans une solution d'azothydrate, les ions  $\text{OH}^-$  seuls sont déchargés à des températures inférieures à  $12^\circ\text{C}$ , alors qu'au-dessus de  $18^\circ\text{C}$  se sont uniquement les ions  $\text{N}_3^-$ .

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Entraînement de l'ion phosphorique dans la précipitation du sulfate de baryum.* Note (1) de M. PAUL PIERRON, présentée par M. Marcel Delépine.

Le sulfate de baryum entraîne fréquemment avec lui pendant sa précipitation une fraction des sels contenus dans la solution. Ces impuretés sont en général fixées très solidement sur le précipité et résistent à tout essai de dissolution. La nature de cette fixation a, jusqu'ici, été peu étudiée; en tout cas dans la littérature, on semble croire à une adsorption.

Nous avons constaté qu'en précipitant une solution d'acide sulfurique normal en présence d'acide phosphorique, l'entraînement obtenu était particulièrement intense, alors qu'une solution d'acide phosphorique reste limpide en présence de chlorure de baryum. L'analyse de l'impureté entraînée, alors suffisamment précise, nous a permis de constater des faits capables d'éclairer cette question.

En vue de cette analyse, le précipité est soumis à une fusion alcaline; le produit fondu, épuisé à l'eau chaude, donne une solution, qui, filtrée, est divisée en deux fractions: l'une, acidifiée par une solution nitrique de nitrate d'argent, permet de noter l'absence de chlore ou sa présence à l'état de traces impondérables; l'autre, après acidification par l'acide chlorhydrique et précipitation par le chlorure de baryum, permet de doser la quantité d'acide sulfurique réellement présente; le filtrat restant sert au dosage de  $\text{P}_2\text{O}_5$  par la méthode de double précipitation de Way au molybdate.

La solution sulfurique contient  $10^{\text{cm}^3}$  de  $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}$ ,  $10^{\text{cm}^3}$  de  $\text{PO}_4\text{H}_3$  à 60 %,  $200^{\text{cm}^3}$  d'eau,  $1^{\text{cm}^3}$  de  $\text{ClH}$  pur.

a. Quand elle est précipitée à l'ébullition par  $20^{\text{cm}^3}$  de  $\text{Cl}^2\text{Ba N}$ , ajoutés en une seule fois, refroidie aussitôt et filtrée, l'impureté entraînée est constituée par  $(\text{PO}_4)_2\text{Ba}^3$ , sa teneur en  $\text{P}_2\text{O}_5$  est 23 ou 24 % et sa proportion dans le précipité atteint 20 %. Il faut noter que, si la filtration est précédée d'une ébullition de 30-40 minutes, la teneur en  $\text{P}_2\text{O}_5$  de l'impureté baisse et atteint 21 à 22 % (léger excès d'ion baryum); sa proportion dans le précipité est 13 à 14 %.

---

(1) Séance du 18 janvier 1943.



b. Si la solution est précipitée à l'ébullition avec 20<sup>cm³</sup> de Cl<sup>2</sup>Ba N ajoutés goutte à goutte en 15 minutes, et bouilli encore 15 minutes avant filtration, le produit entraîné a une teneur en P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> assez basse : 14 à 15 % (gros excès d'ion baryum par rapport à P<sup>2</sup>O<sup>5</sup>). Sa proportion dans le précipité est de 4 à 6 %. Mais, si on limite l'action de l'acide bouillant en ralentissant l'addition de Cl<sup>2</sup>Ba, supprimant l'ébullition subséquente, ou bien en diluant la liqueur, l'impureté est souvent (PO<sup>4</sup>)<sup>2</sup>BaH<sup>4</sup> (teneur en P<sup>2</sup>O<sup>5</sup>, 43 %); le précipité en contient 9 à 10 %; une certaine irrégularité est cependant à noter dans l'obtention de ce résultat.

*Interprétation de ces faits.* — Les sels entraînés ne préexistent pas dans la solution, donc l'hypothèse de l'adsorption est à éliminer. La fixation ne peut être due qu'à une véritable combinaison, telle que (I) quand Cl<sup>2</sup>Ba s'est trouvé en excès comme dans les essais a, ou (II) quand Cl<sup>2</sup>Ba s'est trouvé en défaut (essais b, 2<sup>e</sup> série).

- (I) Ba=PO<sup>4</sup>—Ba—SO<sup>4</sup>—Ba(—SO<sup>4</sup>—Ba—)<sup>n-1</sup>—PO<sup>4</sup>=Ba, soit (PO<sup>4</sup>)<sup>2</sup>Ba<sup>3</sup>, (SO<sup>4</sup>Ba)<sup>n</sup>,  
 (II) H<sup>2</sup>=PO<sup>4</sup>—Ba—SO<sup>4</sup>—Ba(—SO<sup>4</sup>—Ba—)<sup>m-1</sup>—PO<sup>4</sup>=Ba, soit (PO<sup>4</sup>)<sup>2</sup>BaH<sup>4</sup>, (SO<sup>4</sup>Ba)<sup>m</sup>.

L'ébullition subséquente a eu pour effet de provoquer une hydrolyse de ces complexes, hydrolyse beaucoup plus facile dans le second cas que dans le premier (essais b, 1<sup>re</sup> série), mais jamais totale, parce que les parties les plus profondes du précipité sont probablement soustraites à l'action hydrolysante du milieu; la grosseur des grains et les conditions physiques de la précipitation (agitation en particulier) ont donc probablement une influence sur la régularité de certains résultats.

ANATOMIE VÉGÉTALE. — *Un nouveau type de faisceau annulaire dans la feuille cotylédonaire de Libocedrus decurrens.* Note de M. ÉDOUARD BOUREAU, présentée par M. Louis Blaringhem.

1. *Au sommet de l'hypocotyle et à la base des cotylédons du Libocedrus decurrens* l'appareil conducteur apparaît sous la forme d'un faisceau libéro-ligneux aplati dorso-ventralement comme le limbe foliaire lui-même (<sup>1</sup>). Le xylème superposé de ce faisceau est renouvelé grâce à l'activité des cloisonnements d'une assise génératrice et par des résorptions bien marquées, facilement colorables au brun Bismarck. Ainsi que nous l'avons montré (<sup>2</sup>), le faisceau est accompagné latéralement par quelques grandes cellules lignifiées isodiamétriques, les hydrocytes d'un tissu de transfusion, que l'on a souvent confondus avec des vaisseaux du bois. Mais fréquemment elles montrent leurs cloisons horizontales en coupe transversale, ornées de ponctuations de forme variable.

(<sup>1</sup>) ÉDOUARD BOUREAU, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 2<sup>e</sup> série, 1939, fig. 42, 48.

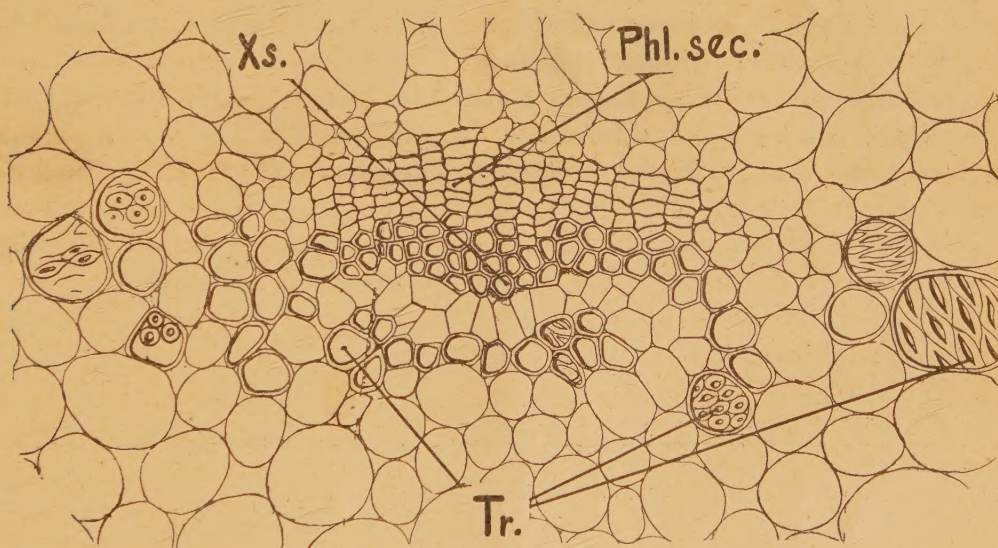
(<sup>2</sup>) *Loc. cit.*, fig. 49.



D'abord réticulées, elles sont ensuite aréolées. D'ailleurs, on observe à un même niveau, toute la série des intermédiaires entre ces deux types de ponctuations.

Le faisceau ligneux de xylème superposé a un rôle essentiellement conducteur et distributeur de sève par la face accolée au liber. Par l'autre face, aucun échange d'eau ne se produit avec le parenchyme. La disparition par résorption des vaisseaux primitifs s'y oppose en intercalant une surface lignifiée fortement colorable et constituée par les vestiges aplatis et resserrés des vaisseaux en voie de disparition. Par contre, des échanges d'eau s'effectuent encore par la partie latérale du faisceau ligneux avec la bande du tissu de transfusion, ces hydrocytes accumulant l'eau et régularisant les tensions osmotiques cellulaires <sup>(3)</sup>.

2. Vers l'extrémité du cotylédon, les hydrocytes se multiplient, tant sur les côtés du faisceau libéroligneux, qu'au-dessous (voir la figure). Il se forme ainsi



*Libocedrus decurrens* Torr. Portion de coupe transversale de l'extrémité de la feuille cotylédonaire.  
Xs., Xylème superposé; Phl. sec., Phloème secondaire; Tr., Tissu de transfusion.

un faisceau *annulaire* dont la partie centrifuge est constituée par le faisceau de xylème superposé au liber et la portion centripète par le tissu de transfusion. Comme cela se retrouve dans les feuilles des Cycadées, les hydrocytes de la portion centripète sont les plus petits et rappellent les vaisseaux de xylème, mais ils ne sont nullement comparables aux vaisseaux alternes centripètes de l'hypocotyle ou de la racine. Le terme *xylème centripète* est impropre pour désigner de tels éléments extraligneux. Alors que le xylème centripète est

<sup>(3)</sup> *Loc. cit.*, p. 30.



toujours le prolongement direct du xylème alterne de racine et contribue avec lui à la conduction ascendante de la sève brute, les éléments centripètes du tissu de transfusion apparaissent en un point déterminé du végétal, sans continuité avec les éléments de xylème centripète situés au-dessous, jouant ainsi un rôle évidemment très différent. De plus, au cours du développement, le xylème centripète apparaît toujours avant les éléments de xylème centrifuge, alors que le tissu de transfusion, nettement surajouté à l'appareil conducteur proprement dit, apparaît pendant et après leur différenciation. On constate donc qu'il s'agit d'éléments très différents tant par leur origine que par la fonction qu'ils assurent.

Ajoutons qu'à ce niveau on ne trouve que de rares vestiges de vaisseaux primitifs résorbés. Les échanges d'eau peuvent donc se faire par la partie primitive du faisceau ligneux avec les hydrocytes voisins et avec le parenchyme.

3. Il s'agit donc ici d'un type nouveau de faisceau *annulaire*, différent du faisceau *annulaire* de la jeune radicule des Pins. Les éléments surajoutés du tissu de transfusion contribuent également à lui donner son aspect annulaire, mais sa partie vasculaire appartient à une autre phase de l'évolution. Il n'est pas non plus comparable aux faisceaux excentriques de l'*Asteroxylon* ou aux faisceaux annulaires que l'on peut observer à un niveau inférieur, au milieu de l'hypocotyle de la même plantule de *Libocedrus* (\*). Enfin il a le grand intérêt de posséder une formation analogue à celle du faisceau de la feuille des Cycadées.

La séance est levée à 16<sup>h</sup>.

L. B.

---

(\*) ÉDOUARD BOUREAU, *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 88, décembre 1941.

